

Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, проф.;

О.Н. БОРИСЕНКО, мл. научн. сотрудник;

И.Ю. ШУТЕЕВА, научн. сотрудник, НТУ «ХПИ», г. Харьков;

Ю.И. РЯБКОВ, докт. хим. наук, зав. лаб., УрО РАН, г. Сыктывкар

В.Н. НИКОЛАЕНКО, науч. сотрудник;

Е.Е. СТАРОЛАТ, науч. сотрудник; **М.А. ПАНАСЕНКО**, аспирант;

И.Н. РОЖКО, мл. научн. сотрудник, НТУ «ХПИ», г. Харьков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ГЕЛЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОВЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Аморфный кремнезем образуется как при пиролизе тетраэтоксисилана, так и при термообработке гелей на его основе. При механической нагрузке при дроблении кремнезем из ТЕОС и ЕТС кристаллизуется в α -кварц, гель при термообработке превращается в β -кристобалит, полости, в которых выступают нанореакторы для синтеза β -SiC.

Amorphous silica appears both at pyrolysis of TEOS and to heat treatment of gels on his basis. At the mechanical loading at growing shallow silica from TEOS and ETS is crystallized in a α -quartz, gel at heat treatment grows into a β -cristobalite, cavities which become nanoreactors for a synthesis β -SiC.

Создание керамических материалов на основе порошков тугоплавких соединений с высокими показателями прочности и трещиностойкости обеспечивается [1, 2] путем модифицирования этих порошков алкоксидом кремния. Установлено [3], что в результате пиролиза алкоксида кремния и термодеструкции гелей при высоких скоростях нагревания образуется аморфный кремнезем, в том числе с захваченными в его структуру этильными и этоксильными группами, которые являются источником углеродных клатратов ($-\text{CH}_3$). При термообработке аморфный SiO_2 кристаллизуется в одну из его полиморфных модификаций, которые впоследствии могут образовывать эвтектики с компонентами шихт в процессе спекания. Расплав, с одной стороны, способствует спеканию порошков тугоплавких наполнителей, с другой стороны, увеличивает хрупкость материала. Поэтому важно знать при каких температурах могут образовываться расплавы, чтобы снизить температуру спекания, в том числе при горячем прессовании. Однако количество образующегося расплава должно быть минимальным, чтобы исключить силикат-

ные прослойки между зернами наполнителя.

Спекание тугоплавких порошков SiC и Si₃N₄ зависит от характера физико-химических процессов взаимодействия компонентов шихт и температуры термообработки. Характер расплава, появляющегося при ГП, и температура его образования влияют на уплотнение материала. Обеспечение достаточного пластического течения при ГП и образование расплава при более низких температурах способствует не только лучшему уплотнению материала, но и снижает энергозатраты на этот процесс. Образование расплава при других видах формования и спекания SiC и Si₃N₄ материалов не только улучшает спекание, снижает температуру спекания, но является толчком к синтезу нитевидных кристаллов SiC и Si₃N₄ в матрицах [4]. Источником наноразмерных частиц и волокон могут быть наноразмерные углеродные прекурсоры. Их появлению может способствовать модификация порошков тугоплавких соединений SiC и Si₃N₄ элементоорганическими веществами, при механохимических превращениях которых возникают радикалы (-CH₃), являющиеся источником атомарного углерода.

В связи с тем, что при модифицировании порошков тугоплавких соединений (Al₂O₃, графита, SiC, Si₃N₄, B₄C и др.) в процессе механоактивации наблюдали синтез β-SiC [5] из алкоксида кремния (ТЭОС) и этилсиликата (ЭТС-32), важно было определить, какие фазы SiO₂ начинают кристаллизоваться из аморфного кремнезема этой кремнеорганики и при каких условиях, предположить какие же структуры в большей степени благоприятны для образования клатратов (соединений внедрения) радикалов (-CH₃) в SiO₂, какая модификация SiO₂ более благоприятна в качестве нанореактора.

Механохимическая обработка порошков тугоплавких соединений с участием алкоксида кремния или этилсиликата ЭТС-32 представляет интерес потому, что она сопровождается повышением давления и температуры в результате механодеструкции исходных модифицирующих веществ – алкоксида кремния или ЭТС-32 – и продуктов их превращения.

Механодеструкция высокомолекулярных веществ подобных нашим модификаторам сопровождается разрывом межатомных связей по свободно-радикальному механизму [6]. Исследования [3] показали, что образовавшиеся радикалы (-CH₃) при механодеструкции алкоксида кремния и этилсиликата являются источником атомарного углерода для низкотемпературного синтеза наноразмерного β-SiC, так как в результате рекомбинации этого радикала образуется атомарный углерод по реакции:



Радикалы $(-\text{CH}_3)$ образуют соединения внедрения в аморфном SiO_2 , в который превращается гелевый кластер β -кристобалитовой структуры при воздействии тепла. Переход гелевого кластера в аморфный SiO_2 установлен методом ДТА при температуре 220 °С (рис. 1). Радикалы $(-\text{CH}_3)$ входят в полости решеток SiO_2 . Причем полости в аморфном кремнеземе значительно больше, чем в кристаллических модификациях SiO_2 , что облегчает образование соединений включения.

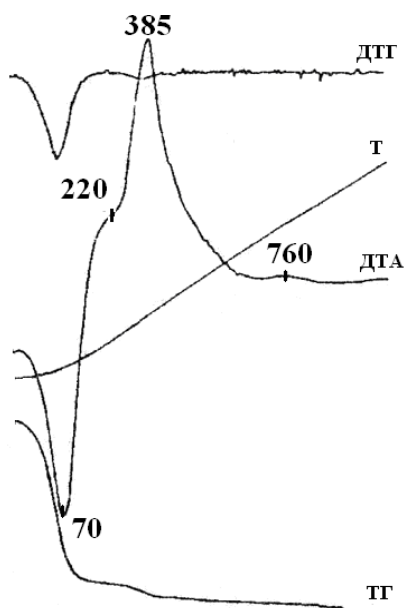


Рис. 1. Дериwатoграммы геля ЭТС-32/80 при нагреве 10 град/мин

Микроструктура аморфного кремнезема SiO_2 подобна таковой для низкоплотных модификаций кристаллического SiO_2 , т.е. параметры межатомных связей в тетраэдрах SiO_4 – основных структурных элементов аморфного кремнезема – достаточно близки межатомным расстояниям Si-O и углам связей $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ в кристаллических диоксидах кремния.

Пространственное распределение тетраэдров в объеме аморфной фазы часто описывают в так называемой модели бесконечной неупорядоченной сети, согласно которой в SiO_2 определен ближний порядок – тетраэдры SiO_4 соединены между собой мостиковыми атомами кис-

лорода.

Углы мостиковых связей $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ варьируются в широком интервале, определяя характер «промежуточного порядка».

Дальний порядок в аморфном SiO_2 отсутствует.

Одним из вариантов возможного «промежуточного» порядка рассматриваются кольца, звеньями которых являются SiO_4 группировки в количестве от 3 до 7.

Считается, что наиболее вероятно формирование 6-звенных колец, которые значительно устойчивее колец наименьшего размера, включающие три сиботаксические группы SiO_4 .

Другие авторы [10] считают, что SiO_4 кольца являются «дефектами упа-

ковки» аморфного SiO_2 .

Наличие именно таких дефектов способствует, как они отмечают, росту химической активности аморфной фазы.

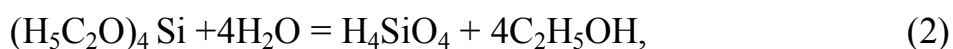
Предполагают, что именно SiO_4 кольца могут выступать как активные центры поверхности аморфного SiO_2 .

Наличие дефектных структур компонентов взаимодействия способствует снижению температуры синтеза новых фаз.

Для низкотемпературного синтеза заданной фазы двухкомпонентного состава важно использовать аморфные составляющие, которые, как известно, проще всего получать раствором методом, в первую очередь, золь-гель методом.

При использовании в качестве исходного вещества тетраэтоксисилана или этилсиликата можно получить SiO_2 аморфной и кристаллической структуры после термообработки гелей разного состава.

В результате гидролиза ТЭОС при содержании гидролизующего агента (H_2O) больше стехиометрической нормы образуются поликремниевые кислоты:



при соблюдении стехиометрического соотношения между алкоксидом кремния и водой образуется коллоидный кремнезем:



Исходя из того, что SiO_2 имеет разные источники происхождения (поликремниевая кислота или коллоидный кремнезем), его энергетический потенциал и природа будут различны, а, следовательно, различными будут степень аморфности и их кристалличность, а также реакционная способность.

Отсюда вытекает, что варьируя условия гидролиза и термообработки, можно регулировать физико-химические свойства этих структур.

Целью данной работы является исследование структуры и степени кристалличности SiO_2 гелей, полученных гидролизом тетраэтоксисилана и этилсиликата в кислой среде разным количеством воды, после термообработки их при разных температурах с разными скоростями подъема температур.

В качестве исходного вещества использовали ЭТС-32 и ТЭОС производ-

ства ОАО «Кремнийполимер» (г. Запорожье), в качестве катализаторов гидролиза 0,8 % HCl или 0,6 % HNO₃.

Гели сушили в естественных условиях, потом измельчали до размера частиц менее 60 мкм и термообработывали при разных скоростях подъема температур.

Термообработку осуществляли на дериватографах ОД-103. Структуру и фазовый состав термообработанных гелей исследовали на ДРОН-3.

Исходный ЭТС-32 и ТЭОС для исследований заливали в тигель, после отверждения проводили ДТА исследования.

Гели разных составов термообработывали по заданным режимам, после чего исследовали рентгенографически.

Для модифицирования порошков тугоплавких соединений в процессе измельчения можно использовать различные кремнийорганические добавки. Как указывалось, нами использовался чистый тетраэтоксисилан (алкоксид кремния) и этилсиликат.

Физико-химические превращения ТЭОС и ЭТС при термообработке важны тем, что можно предположить, что при механохимическом воздействии на эти вещества происходят превращения, подобные превращениям при термообработке.

Нами установлено, что при термообработке как тетраэтоксисилана, так и этилсилката ЭТС-32 из аморфного кремнезема образуется одна и та же кристаллическая фаза – α-кварц. При этом SiO₂, образовавшийся в результате пиролиза тетраэтоксисилана, остается аморфным до более высоких температур, чем в результате термодеструкции компонентов, составляющих этилсиликат ЭТС-32 (рис. 2).

Причем, при скорости подъема температуры при нагревании 4 град/мин тетраэтоксисилан остается аморфным до 1500 °С, этилсиликат ЭТС-32 только до 900 – 950 °С.

При достижении 1000 °С пики α-кварца уже отчетливо видны (рис. 2).

При увеличении скорости нагрева кристаллизация SiO₂ ускоряется и в тетраэтоксисилане и в этилсилкате.

Отмечено, что при скорости подъема температуры 10 град/мин кристаллизация раньше начинается у SiO₂ этилсилката, при возрастании скорости нагрева до 20 град/мин кристаллизация этилсилката уменьшается, а тетраэтоксисилан при скорости 10 град/мин при температуре 1370 °С практически остается еще аморфным.

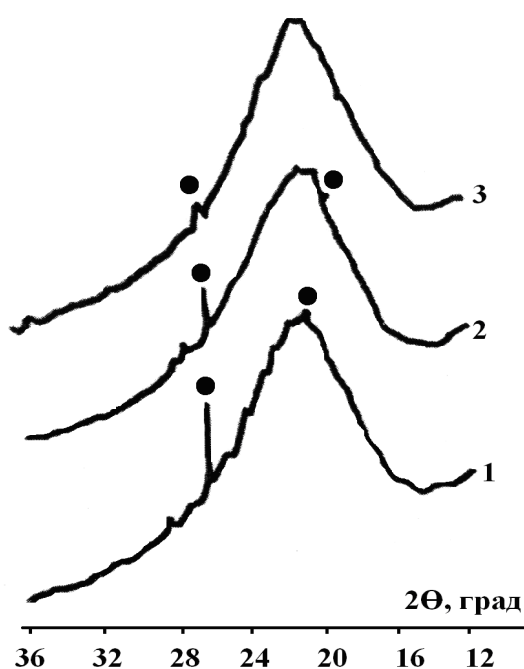


Рис. 2. Дифрактограммы термообработанных исходных тетраэтоксисилана и этилсиликата ЭТС-32 при разных скоростях нагрева:
1 – ЭТС-32, 10 град/мин, 1000 °С;
2 – ЭТС-32, 20 град/мин, 1000 °С;
3 – ТЭОС, 10 град/мин, 1000 °С:
● – кварц

Связующие стехиометрического состава (ЭТС-32/80) цельные или же разбавленные водой или водными растворами пластификаторов хорошо себя показывают при использовании в шихтах плавленных наполнителей (электрокорунд, периклаз) и при изготовлении изделий методом прессования, при изготовлении обмазок и покрытий.

Поэтому большой интерес представляют процессы превращений всех этих связующих при термообработке.

Уменьшение количества гидролизующего агента с 40 до 30 %, как известно, приводит к изменению продуктов гидролиза, а именно, происходит образование иной поликремниевой кислоты.

Однако процессы дегидратации и термодеструкции геля в обоих случаях (рис. 3) носят идентичный характер. Следовательно, степень аморфности кремнезема и кристаллизация из него β -кristобалита или α -кварца также зависит от предыстории геля и скорости термообработки.

Для производства покрытий, литых изделий сложной конфигурации и неформованных огнеупоров могут быть применены связующие на основе этилсиликата с различным составом гидролизатов, в т.ч. модифицированных органическими пластификаторами.

Вид связующего должен учитывать тип наполнителя, его дисперсность и характер поверхности, пористость и т.д.

Опыт показывает, что для литых изделий на основе ультрадисперсных порошков, тонкодисперсных кварцевых, нитридкремниевых и карбидкремниевых порошков лучше использовать этилсиликатные связующие, полученные гидролизом воды, количество которой значительно больше стехиометрического (связующие ЭТС-32/60).

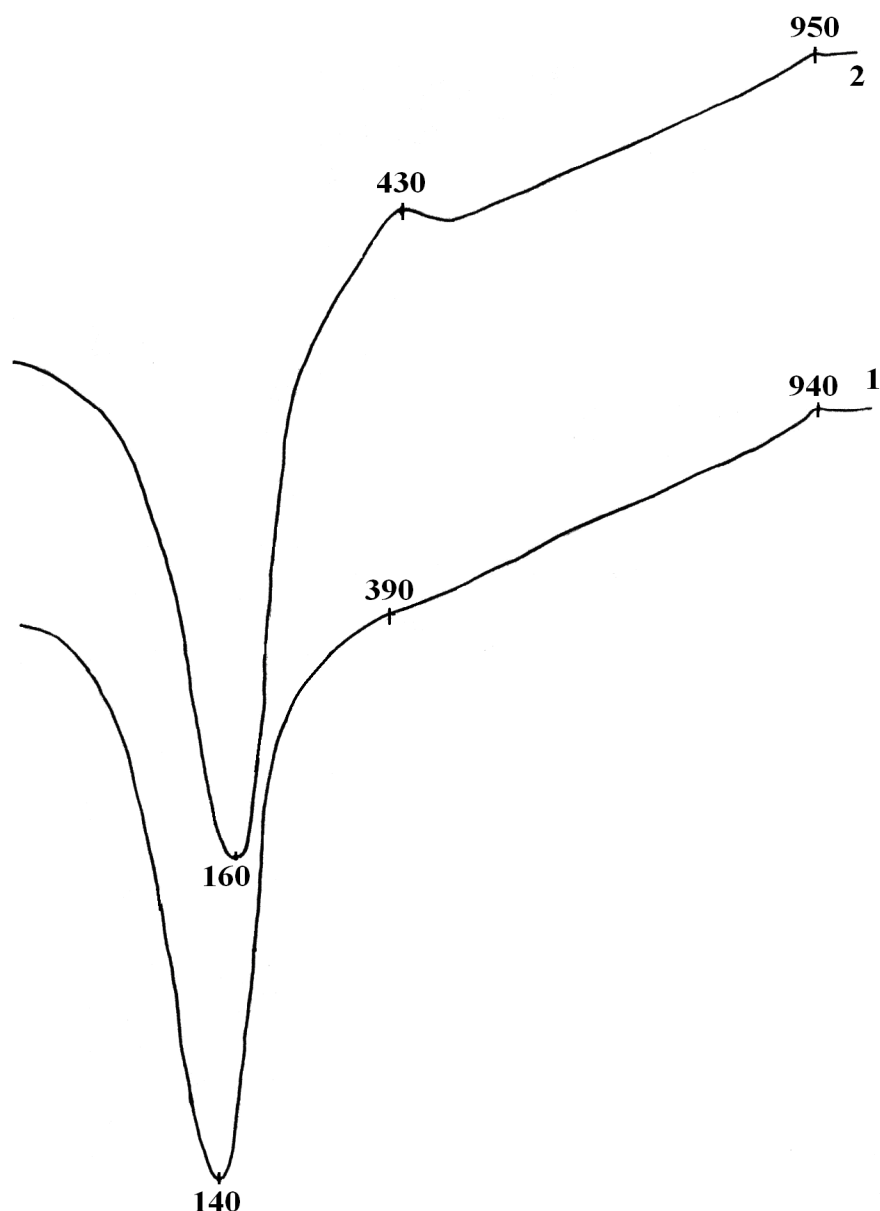


Рис. 3. ДТА кривые гелей ЭТС 32/60 (1) и ЭТС 32/70 (2)
при скорости нагрева 10 град/мин

В результате термообработки гелей, полученных гидролизом этилсиликата различным количеством воды, при температуре 1000 °С получают аморфный кремнезем, который обладает высокой реакционной способностью благодаря развитой удельной поверхности.

Механохимические превращения существенно модифицируют структуру и изменяют свойства как силикатов, так и кремнийорганических веществ. При 1000 °С получают аморфный кремнезем, который обладает высокой реакционной способностью благодаря развитой удельной поверхности.

Механохимические превращения существенно модифицируют структуру

ру и изменяют свойства как силикатов, так и кремнийорганических веществ.

Для исследования влияния механической активации на изменение фазового состава геля последний получали гидролизом ЭТС-32 стехиометрическим количеством воды, после поликонденсации продуктов гидролиза и золь-гель перехода гель выдерживали на воздухе в течение одного месяца, а затем измельчали в шаровой мельнице уралитовыми шарами. Измельчали пробы геля без и с добавкой 1 % алкоксида кремния, а затем определяли фазовый состав.

При воздействии температуры на гель (катализатор гидролиза HCl) SiO_2 остается в аморфном состоянии выше 1000°C , и только в результате длительных выдержек и при более высоких температурах (1400°C) в результате температурного воздействия начинает кристаллизоваться β -кристобалит независимо от скорости подъема температуры (рис. 4).

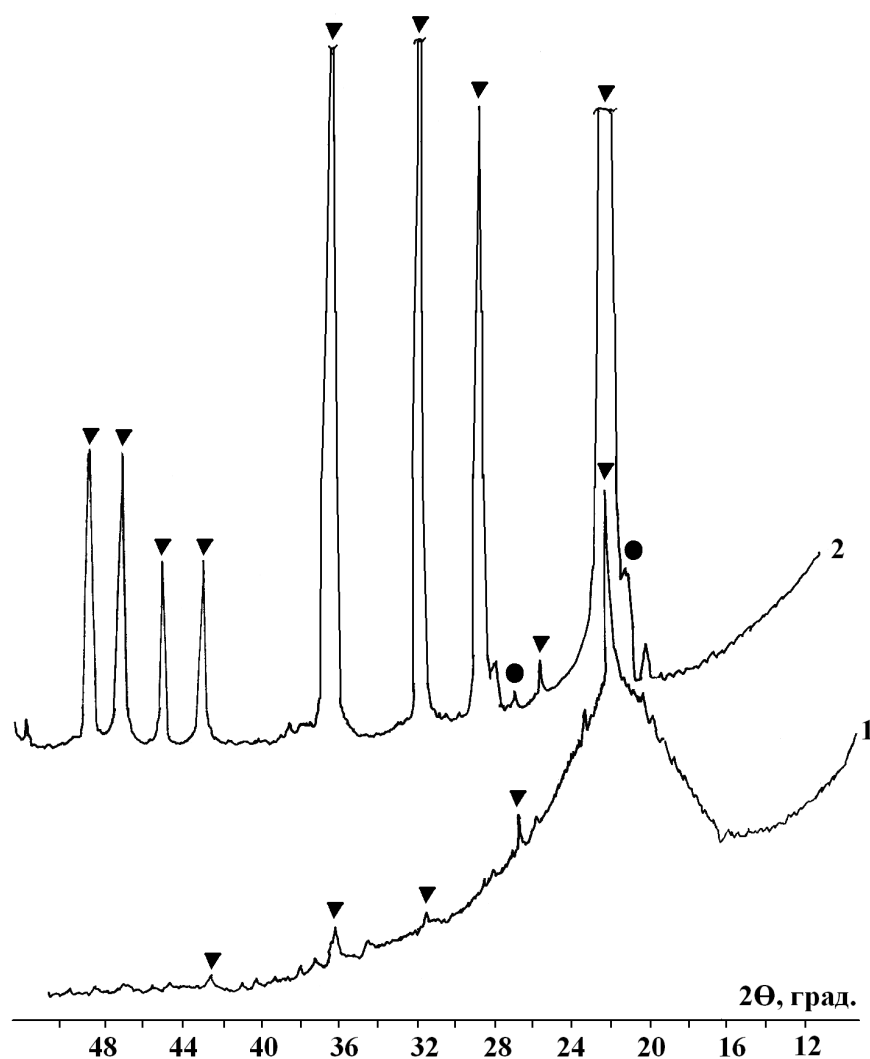


Рис. 4. Дифрактограммы геля ЭТС 32/60 термообработанного со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1430°C (1) до 1500°C (2) без выдержки:

▼ – β -кристобалит, ● – α -кварц

Таким образом, в процессе механического и температурного воздействия превращения геля без модификатора носят идентичный характер, с модифицирующей добавкой – различный.

При этом аморфный кремнезем самой модифицирующей добавки как ТЭОС, так и ЭТС-32 и при измельчении и при термообработке кристаллизуется в α -кварц, гель превращается в β -кристобалит.

Следовательно, при термообработке геля нанореактором является β -кристобалит, а в модифицированных порошках, где присутствует ТЭОС и гель на его основе, образовавшийся в результате механо-химических превращений, нанореакторами для синтеза наноразмерных новообразований могут служить полости структуры α -кварц и β -кристобалит.

Список литературы: 1. Семченко Г.Д. Повышение качества нитридкремниевой керамики / [Г.Д. Семченко, Е.Е. Старолат, О.Б. Скородумова и др.] // Аннотации стендовых докладов участников семинара Европейской комиссии, 13-16 октября 1992 г. – Киев: ИПМ НАНУ. – 1992. – С. 59 – 60. 2. Семченко Г.Д. Уплотнение тонкодисперсных модифицированных порошков SiC при прессовании / [Г.Д. Семченко, Л.А. Анголенко, И.Н. Опрышко и др.] // Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения: межведомственный сб. научных трудов. – Одесса: ОГМА, 1999. – С. 74 – 77. 3. Семченко Г.Д. Часть 1. Получение связующих для керамических производств золь-гель методом. Создание углеродных клатратов в гелевых кластерах / Г.Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 7. – С. 6 – 14. 4. Семченко Г.Д. Синтез нитевидных кристаллов β -SiC и α -Si₃N₄ из золь-гель композиций / Г.Д. Семченко, Е.Е. Старолат, Н.П. Дьяконенко Н.П. // Стекло и керамика. – 1997. – № 6. – С. 21 – 24. 5. Семченко Г.Д. Синтез бескислородных соединений из золь-гель композиций / Г.Д. Семченко, А.С. Бережной, Е.Е. Старолат // XIII Укр. конф. з неорган. хімії: тез. допов. – К.: КГУ, 1992. – Ч. 2. – С. 245. 6. Барамбой И.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / И.К. Барамбой. – М.: Химия, 1978. – 363 с.

Поступила в редколлегию 10.09.10